

536, 879

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



Rec'd PCT/PTO 27 MAY 2005

(43) 国際公開日
2004 年 6 月 10 日 (10.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/049464 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 35/34, 35/14, B22F 3/14, H02N 11/00 庫県 伊丹市 昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015194 (74) 代理人: 深見 久郎, 外(FUKAMI, Hisao et al.); 〒530-0054 大阪府 大阪市 北区南森町 2 丁目 1 番 2 9 号 三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 27 日 (27.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 優先権データ: 特願 2002-344763 2002 年 11 月 28 日 (28.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 原田 高志 (HARADA, Takashi) [JP/JP]; 〒664-8611 兵庫県 伊丹市 昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 戸田 直大 (TODA, Naohiro) [JP/JP]; 〒664-8611 兵庫県 伊丹市 昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 角谷 均 (SUMIYA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒664-8611 兵
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2004/049464 A1

(54) Title: THERMOELECTRIC MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 熱電材料及びその製造方法

(57) Abstract: A thermoelectric material having an average particle diameter of crystal of 50 nm or less and a relative density of 85 % or higher is disclosed. A method for producing the thermoelectric material comprises a step of preparing a micro powder and a step of sintering or solidifying the micro powder under a pressure of 1.0-10 GPa.

(57) 要約: 結晶の平均粒径が 50 nm 以下である熱電材料であって、相対密度が 85 % 以上である熱電材料である。また、微細粉末を作製する工程と、微細粉末を 1.0 GPa 以上 10 GPa 以下の圧力下で焼結もしくは固化させる工程を含む熱電材料の製造方法である。

明細書

熱電材料及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、ゼーベック効果による熱電発電、及び、ペルチェ効果による直接冷却・加熱に用いられる熱電素子を構成する熱電材料に関する。この熱電素子に用いられる熱電材料としては、 Bi_2Te_3 系、スカッテルダイト型構造 CoSb_3 系金属間化合物、ハーフホイスラー (MgAgAs) 型構造の ZrNiSn 等、
10 FeSi_2 、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 等が知られている。

背景技術

ゼーベック効果による熱電発電及びペルチェ効果による直接冷却・加熱などの熱電技術は、従来のコンプレッサーを用いた技術に比べて、

15 ①システムの構成が簡単で小型化が可能

②フロンなどの冷媒を使用しない

③可動部がなく耐久性・信頼性・静音性に優れる

といった特徴を有しており、潜在的に非常に優れた技術である。しかし、現状は熱電素子によるエネルギーの変換効率は従来のコンプレッサーを用いたシステム
20 を下回るため、高性能CPU及び長距離光通信に用いられるLDの冷却や、携帯型冷蔵庫などにペルチェ素子として利用されているのみである。この熱電技術の利用分野を拡大するためには変換効率の向上が必須であり、このためには熱電材料の熱電特性を向上させる必要がある。

熱電材料の性能は次式で表される性能指数に代表される。

25
$$Z = S^2 / (\rho \cdot \kappa)$$

S : ゼーベック係数 (V/K)

ρ : 比抵抗 (Ωm)

κ : 熱伝導率 (W/mK)

これより、熱電材料の性能向上のためには、ゼーベック係数の増加、及び比抵抗

と熱伝導率の減少が有効であることがわかる。

ゼーベック係数は、物質の電子構造に起因するため、材料や組成によりほぼ決定される。従って、ゼーベック係数の増加のためには、材料系の探索や、ドーピング種・量の最適化などが重要である。これに対し、比抵抗は電子構造だけでなく格子振動や不純物などの影響を受ける。また、熱伝導率は、その大きさを決定する要因のうち、高性能な熱電材料では通常格子振動の寄与が半分以上を占める。従って、比抵抗、熱伝導率を減少させるためには、材料工学的な組織制御などが重要であると考えられる。

従来行われてきた、熱電材料の性能向上の研究は、熱伝導率の減少を目的として、組織の微細化や不純物導入により、フォノン散乱を増大させることを目的としていた。例えば、特開昭56-136635号公報では、超微粒粉末とそれより粒径の大きい2種類の粉末を混合し、焼結することにより、粒子間に隙間のない、密度の高い焼結体を得る方法を開示している。また、原料として用いる超微粒粉末の製造方法としては、特開平2-27779号公報などにアークプラズマスパッタリング法を用いた技術の開示が見られる。特開2000-252526号公報では溶液法等を用いて原料の微粒粉末を合成しこれを焼結して熱電材料を製造する方法を示している。特開2000-349354号公報では、メカニカルアロイング法を用いて微粒粉末を作成し、これをプラズマ焼結することによって熱電材料を製造する方法を開示している。

また、特開平10-209508号公報では、粒径を50nm以上キャリア拡散長以下にすることで性能を向上させる方法が開示されており、粒径が50nmを下回ると経験的に性能が低下するとある。この性能低下の原因についての言及はないが、粒径を小さくすることにより、不純物の増加や相対密度の低下が生じていると考えられる。また、特開2002-76452号公報では、粒子の大きさが0.5nm以上100nm以下の範囲内で分布する結晶が堆積または分散されてなる熱電変換材料が開示されている。しかしながら、この熱電変換材料は熱電変換材料を構成する結晶が堆積または分散されているために、相対密度が低くなって性能が低下するという問題があった。

熱電材料の性能指数の向上は、上述の超微粒粉末を原料として用いることによ

る組織の微細化や、不純物導入といった方法により、熱伝導率の減少についてはある程度達成されることが確認されてきた。組織を微細結晶にすることで、フォノンの散乱が大きくなり、熱伝導率が減少することを利用するものである。しかし、実際の性能の向上は限定的であった。その理由としては、超微細粒子作製技術や焼結技術に限界があり、微細結晶組織をもつ焼結体の作製が不可能であったためである。さらに、結晶の微細化は通常、比抵抗の増加を伴うので、全体として性能指数の増加に至らない場合もあった。

発明の開示

10 本発明は、上記従来技術の問題点を解決し、熱電材料の比抵抗の増加を最小限にして、熱伝導率を減少させることにより、高性能な熱電材料を提供することを課題とする。

本発明は、結晶の平均粒径が50 nm以下である熱電材料であって、熱電材料の相対密度が85%以上である熱電材料である。

15 ここで、本発明の熱電材料の粒界部分のEDS分析において、不純物元素の検出強度が、熱電材料の構成元素のうち検出強度が最大のものの強度の1/5以下であることが好ましい。

また、本発明の熱電材料の比抵抗は $1 \times 10^{-3} \Omega \text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、本発明の熱電材料の熱伝導率は5 W/mK以下であることが好ましい。

20 また、本発明の熱電材料の熱伝導率は1 W/mK以下であることが好ましい。

さらに、本発明は、微細粉末を作製する工程と、これらの微細粉末を1.0 GPa以上10 GPa以下の圧力で焼結もしくは固化させる工程を含む熱電材料の製造方法である。

25 また、本発明の熱電材料の製造方法においては、焼結後もしくは固化後の多結晶体をアニールする工程を含むことが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、上記の課題を克服すべく研究を進めた結果、熱電材料を構成する結晶の平均粒径が50 nm以下であると熱伝導率の低下が著しく、かつそれに

対する比抵抗の増加が小さいという知見を得、さらには粒界に存在する不可避不純物を低減することが比抵抗の減少に効果的であるという知見を得た。さらに、粒界に存在する不純物を最小に制御し、かつ微細結晶組織を得ることのできる製造方法を見出し、これらをもとに本発明を完成させた。

- 5 すなわち、本発明による熱電材料は、結晶の平均粒径が50 nm以下であることを特徴とする。結晶の平均粒径を50 nm以下に制御することによって、焼結体中でのフォノンの散乱を促進し、熱伝導率を低く抑えることができ、熱電材料の性能を向上させることができる。結晶の平均粒径と熱電材料の熱伝導率との相関は材料によって異なるものの、結晶の平均粒径が50 nm以下である場合には
- 10 熱伝導率の減少効果が大きくなる。これはフォノンの平均自由行程に対して結晶の平均粒径が十分小さくなることにより、フォノンの散乱が促進され、熱電材料の熱伝導率が低下するためと推定される。熱電材料の熱伝導率を減少させる観点からは、結晶の平均粒径が小さいほど好ましいが、結晶の平均粒径の最小値は事実上の製造限界として0.001 μ m程度である。なお、本願でいう熱電材料の
- 15 結晶の平均粒径とは、透過電子顕微鏡観察で確認できる熱電材料の1つの結晶粒を構成する複数の結晶子（単結晶とみなせる微結晶）サイズの平均値で、具体的には以下の方法で求めた。すなわち、透過電子顕微鏡（以下、TEMと略す）で得られた画像の任意の場所において、結晶子50個を通る直線を引き、その直線のうち結晶子を横切る長さの合計値を結晶子の数50で除することにより得られた数値を、熱電材料の結晶の平均粒径とした。
- 20

- また、本発明の熱電材料の相対密度は85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。熱電材料の相対密度が85%未満である場合には熱電材料の熱伝導率が若干低下するものの、電子伝導に必要な結晶間の接触が少ないため導電率が急激に減少し、性能が大幅に低下してしまう。ここで、相対
- 25 密度とは、熱電材料の全体の体積に対する、熱電材料から空隙を除いた部分の体積の割合のことをいう。

 また、本発明による熱電材料では、熱電材料の結晶粒界部分のEDS分析において不純物元素の検出強度が、熱電材料の構成元素のうち検出強度が最大のものの強度の1/5以下であることが好ましい。結晶粒界の不純物を低レベルに押え

ることにより、当該熱電材料の比抵抗を低く抑えることができるため、熱電材料の性能をさらに向上させることができる。結晶粒界に存在する不純物は、フォノンの散乱に寄与し、熱電材料の熱伝導率の低減に効果があるため、若干は存在するほうが好ましい。しかしながら、一方で、結晶粒界を構成する粒子間の電気伝導を著しく阻害するという逆効果があるため、ごく微量であることが好ましい。

ここで、不純物元素の検出強度が、熱電材料の構成元素のうち検出強度が最大のものの強度の $1/5$ 以下であることには、粒界部分の EDS 分析を行った際に、不純物元素量が機械の検出限界以下のため検出されないことも含まれる。また、EDS 分析とは、エネルギー分散型 X 線分析装置による分析のことである。

さらに、本発明による熱電材料では、その比抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \text{m}$ 以下であることが好ましい。熱電材料の比抵抗を小さくした場合には、上述の性能指数を上昇させることができるからである。同時に、熱電材料の熱伝導率が小さいことも性能指数を向上させることとなるため、本発明の熱電材料の熱伝導率は 5 W/mK 以下であることが好ましい。また、本発明の熱電材料の熱伝導率が 1 W/mK 以下である場合には、さらに熱電材料の性能指数を向上させることができる点でより好ましい。熱電材料の熱伝導率は、熱電材料の種類、不純物の量、結晶構造などによって変化する値であるが、本願発明の製造方法においては上記の範囲 (5 W/mK 以下または 1 W/mK 以下) に調整することができる。

本発明による熱電材料は、微細粉末を作製する工程と、微細粉末を 0.5 GPa 以上 10 GPa 以下、好ましくは 1.0 GPa 以上 10 GPa 以下の圧力下で焼結もしくは固化させる工程を含む製造方法を用いて製造される。

本発明に用いられる微細粉末としては、例えば平均粒径 50 nm 以下の粒子を用いることができる。平均粒径 50 nm 以下の粒子を用いた場合には結晶の平均粒径 50 nm 以下の熱電材料を得ることができるためである。

また、微細粉末は、平均粒径 50 nm 以下の結晶子が結合固着した、粒径 $0.1 \mu \text{m} \sim 100 \mu \text{m}$ の大きさの 2 次粒子を含むことが望ましい。本発明の熱電材料のような微細結晶組織を得ようとした場合には、必要となる粒子の粒径が非常に小さいため活性が高く、粒子の表面が酸化などにより不純物に汚染されやすいためである。

また、微細粉末は、転位を含む粒子を含むことが好ましい。粒子が転位や欠陥を含んでいる場合には、焼結もしくは固化工程、またはその前後に加えられた熱処理において、転位や欠陥を起点とした再結晶を生じさせ、本発明の熱電材料を微細結晶組織とすることができるためである。ここで、転位を含む粒子とは、転移や欠陥を含み、X線回折による結晶化度が70%以下の粒子のことをいう。

X線の全散乱強度、正確にはコンプトン散乱を除いた干渉性散乱の強度は、非晶質と結晶質の量比に関わらず常に一定となる。したがって、X線回折による結晶化度は、例えば、100%結晶質である粒子のX線の散乱強度に対する転位を含む粒子の結晶質部分のX線の散乱強度の割合(%）、または100%非晶質である粒子のX線の散乱強度に対する転位を含む粒子の非晶質部分のX線の散乱強度の割合(%)を100から引いた値(%)によって求めることができる。

本発明に用いられる微細粉末は、ボールミルなどの機械的粉碎方法、真空中もしくは不活性雰囲気中でのガスアトマイズ法または熱プラズマによる微細粉末の作製プロセスなどを用いて作製することができる。機械的粉碎方法は、例えばボールミルのボールやポットとの間に働くせん断力により粒子を粉碎する方法である。この方法においては、粒子径が小さくなるとボールやポットから受ける圧力によって結晶子が結合固着した2次粒子を形成したり、微細粉末を構成する粒子に転位や欠陥を導入したりすることができる。ガスアトマイズ法は、ボールミルなどの機械的粉碎方法に比べて不純物量を低減できる方法であり、融液状態の粒子にガスを吹き付けることによって粒子を液滴状にして急冷するため、微細かつ欠陥を多く含んだ粒子を得ることができる。また、熱プラズマによる微細粉末の作製プロセスは、高温のプラズマにより微細粉末の原料をガス化した後に急冷して凝縮することによって微細かつ欠陥を多く含んだ粒子を得る方法である。

これらの方法により導入された転移や欠陥は、焼結中に再結晶の起点となり、微細組織を構成するのに加えて、焼結体中でフォノンの散乱源となり熱電材料の熱伝導率を低下させる効果をもたらす。

そして、上述した方法などにより準備した微細粉末を0.5 GPa以上10 GPa以下の圧力下、好ましくは1.0 GPa以上10 GPa以下の圧力下で焼結もしくは固化させる。これは、微細粉末を、過度の粒成長を生じさせずに、かつ

高密度に焼結もしくは固化させるためである。粒成長を生じさせることなく高密度の熱電材料を得るためには、加圧による破碎過程と、粒子同士のすべり過程および塑性流動過程などによる緻密化過程と、が必要となる。0.5 GPa未満の圧力で微細粉末を焼結もしくは固化させる場合には、粒子同士のすべり過程が進まないため、高密度の熱電材料が得られにくい。また、1.0 GPa未満の圧力で微細粉末を焼結もしくは固化させる場合には、微細粉末を構成する粒子の剪断強度にもよるが、微細粉末を構成する粒子の破碎が進まず、高密度の熱電材料が得られにくい傾向にある。一方、10 GPaを超える圧力で微細粉末を焼結もしくは固化させる場合には、粒成長を生じさせることなく高密度の熱電材料を得ることができるが、焼結もしくは固化時のコストが急増する上、得られる熱電材料の体積も小さくなる。なお、本発明において、焼結とは、加熱によって2個またはそれ以上の粒子が結合する現象のことをいう。また、本発明において、固化とは、焼結以外の現象によって2個またはそれ以上の粒子が結合する現象のことをいう。

また、微細粉末の焼結もしくは固化工程は、絶対温度表示で、微細粉末を構成する材料の融点のうち最も低い融点 T_1 (K) の25%以上60%以下の温度で行われることが好ましい。微細粉末の焼結もしくは固化工程の温度が T_1 の25%未満である場合には微細粉末が焼結もしくは固化しにくくなる傾向にあり、 T_1 の60%よりも高温である場合には急激な粒成長を生じてしまう傾向にある。

また、本発明の熱電材料の製造方法においては、焼結後もしくは固化後の多結晶体をアニールする工程を含むことが好ましい。本発明者らは焼結後もしくは固化後の多結晶体を所定の温度で加熱処理（アニール）することにより、粒成長を抑制したままで、熱電材料の性能が向上することを見出した。アニールが行われることにより、焼結後もしくは固化後の多結晶体中の粒界の歪み等を除去する効果が得られると共に、通常のアニールとは異なり焼結後もしくは固化後の多結晶体中の粒成長がほとんど見られないという効果も得られる傾向にある。

ここで、アニールは、焼結後もしくは固化後の多結晶体を構成する材料の融点のうち最も低い融点 T_2 (K) の45%以上65%以下の温度で行われることが好ましい。上記融点 T_2 の45%未満の温度でアニールが行われた場合には粒界

の歪み等を除去する効果が得られにくくなる傾向にある。また、上記融点 T_2 の65%よりも高い温度でアニールが行われた場合には急激な粒成長により熱電材料の熱伝導率が大幅に上昇して熱電材料の性能が低下する傾向にある。

5 また、本発明の熱電材料の製造方法においては、微細粉末を作製する工程および微細粉末を焼結もしくは固化する工程は不活性ガス雰囲気または真空雰囲気で行われることが好ましい。この場合には、熱電材料に不純物が混入しにくくなるためである。

以下、本発明の具体的態様を実施例によって説明する。

(実施例1)

10 熱電材料として、原料が安価で入手しやすい FeSi_2 を選択し、本発明の効果の検証を行った。市販の FeSi_2 粉末(粒径 $10\sim 20\mu\text{m}$)を、鉄製ボールと共に鉄製ポットに密閉し、 Ar 置換により不活性ガス雰囲気としたのち遊星ボールミルにて10時間粉砕を行った。粉砕後の FeSi_2 粉末の2次粒子径はSEM観察により $0.5\sim 2\mu\text{m}$ であることを確認した。結晶子のサイズを FeSi_2 粉末のXRD測定

15 の積分幅より求め(Hallの方法)、 $5\sim 10\text{nm}$ (結晶子の平均粒径 8nm)であることが判明した。また、この FeSi_2 粉末を Ar グローブボックス中で Ni 製のカプセルに充填・密閉し、 3GPa の圧力下で、 700°C で、30分焼結を行った。焼結後のXRD測定により、焼結体は FeSi_2 単相であることを確認した。焼結体組織のTEM観察の結果、焼結体を構成する結晶の平均粒径は 15nm であった。また、焼結体の相対密度は93%であった。

20

この焼結体から直径 10mm 、厚さ 1mm の円盤状の試料を作製し、レーザーフラッシュ法により熱伝導率の測定を行ったところ、 0.98W/mK であった。

(比較例1)

25 比較例1として、同粉末をそのまま用いて 200MPa 、 1150°C で1時間焼結し、続いて焼結によって変態した高温相を低温相に戻すため、 800°C で10時間の熱処理を行った。この焼結体もXRD測定により FeSi_2 単相であることを確認したが、この焼結体から作成した上記と同じ円盤状の試料の熱伝導率は、 10W/mK であった。

(実施例 2)

ボールミルによる粉砕時間を 5 時間としたこと以外は実施例 1 と同じ工程で、焼結体を作成し、焼結体を構成する結晶の平均粒径と熱伝導率を測定した。その結果を下記表 1 に示す。なお、表 1 において N o. 4 が実施例 2 の結果であり、
 5 N o. 5 が実施例 1 の結果である。また、ボールミル粉砕後の結晶子の平均粒径は 3 5 n m であった。表 1 に示す結果により焼結体組織の結晶粒径が 0. 0 5 μ m 以下で熱伝導率が著しく低下することがわかった。

(比較例 2)

ボールミルによる粉砕時間を 0 時間、1 時間および 2 時間としたこと以外は実施例 1 と同じ工程で焼結体を作成し、焼結体を構成する結晶の平均粒径と熱伝導率を測定した。その結果を下記表 1 に示す。なお、表 1 において、ボールミルによる粉砕時間を 0 時間としたものを N o. 1、1 時間としたものを N o. 2、2 時間としたものを N o. 3 としている。また、ボールミル粉砕後の結晶子の平均粒径はそれぞれ 5 μ m 以上 (N o. 1)、0. 9 μ m (N o. 2) および 8 5 n m
 15 (N o. 3) であった。

表 1 実施例 1 ～ 2 と比較例 2 の結果

No.	ボールミル時間 (h r)	焼結体の平均粒径 (μ m)	熱伝導率 (W / m K)
1	0	2 0	1 0
2	1	1	6. 4
3	2	0. 1	3. 9
4	5	0. 0 5	2. 0
5	1 0	0. 0 1 5	0. 9 8

(実施例 3)

実施例 1 (表 1 の N o. 5) の焼結体から 1 mm \times 1 mm \times 1 5 mm の大きさの試料を切り出し、4 端子法による比抵抗の測定を行った。さらに、焼結体の粒界部分の E D S 分析を行い、構成元素の同定を行った。加えて、N o. 5 と同じ条件で、A r 置換を行わない空气中でボールミルを行ったもの (N o. 6)、焼結前の N i カプセルへの充填を大気中で行ったもの (N o. 7) の 2 種類の焼結体を作製した。これらについて上記と同様に、比抵抗測定及び E D S 分析を実施した。
 20

この結果を表 2 に示す。

この結果より、粒界の不純物（この場合は酸化物）が比抵抗に大きな影響があり、微細結晶組織であっても不純物の低減により比抵抗を低減させることができることがわかった。

5 表 2 実施例 3 の結果

No.	ボールミル時間 (h r)	比抵抗 (Ωm)	EDS による O ピーク強度※
5	1 0	9×10^{-4}	0. 1 5
6	1 0	5×10^{-3}	0. 3 0
7	1 0	$1. 5 \times 10^{-3}$	0. 2 5

※主ピークである Si の $K\alpha$ を 1 とした時の相対強度。

(実施例 4)

Fe 粉末と Si 粉末を混合・溶融させ、真空中でガスアトマイズ法を用い、微細粉末を作製した。アトマイズには冷却能の高い He ガスを使用し、ガス圧 100 kgf/cm² とした。この粉末を SEM を用いて観察すると粒径が 5～20 μm であった。また、XRD 測定により結晶子の大きさは 2～10 nm（平均粒径 7 nm）と求められた。

この粉末を、実施例 1 と同様にして充填・焼結した。得られた焼結体を TEM 観察したところ、この焼結体の結晶粒径は 5～20 nm（平均粒径 15 nm）であった。さらに、この焼結体の熱伝導率を実施例 1 と同様にして測定したところ、0. 94 W/mK であった。これによりガスアトマイズ法も微細結晶組織を有する焼結体を製造するのに適した方法であることがわかる。

(比較例 3)

0. 2 GPa、700℃で30分間の焼結を行ったこと以外は実施例 1 と同様にして焼結体を製造したところ、脆く相対密度が 70% と低い焼結体しか得られなかった。そこで、焼結温度を 1000℃にしたところ相対密度が 90% となりある程度の強度を持つ焼結体を得られたが、焼結体の結晶粒径は 0. 1～2 μm となり、微細結晶組織を得ることができなかった。同焼結体の熱伝導率を測定したところ 5. 9 W/mK であって、比抵抗は $8 \times 10^{-4} \Omega m$ であった。従って、本発明の焼結条件の範囲外では、本発明の所望する微細結晶組織をもつ熱電材料

は得られなかった。

(実施例 5)

5 実施例 1 および実施例 2 で得られた焼結体を、670 K (融点 T_2 の 45%)、800 K (融点 T_2 の 54%)、960 K (融点 T_2 の 65%) の温度で 1 時間、 Ar 雰囲気中でアニールした。その結果、670 K、800 K でアニールした焼結体は、熱伝導率は変わらないままで、電気伝導率がそれぞれ 1.3 倍、1.5 倍に向上した。電子顕微鏡観察の結果、焼結体の結晶粒径はアニール前後で変化していないことを確認した。960 K でアニールした焼結体はそれぞれ、電気伝導率が 2 倍、熱伝導率が 1.5 倍に増大した。

10 実施例 1 および実施例 2 で得られた焼結体を Ar 雰囲気中 600 K (融点 T_2 の 41%) および 1030 K (融点 T_2 の 70%) で 1 時間のアニールを行なった。600 K でアニールした焼結体は、熱伝導率、電気伝導率いずれも変化がなく、電子顕微鏡観察でも組織に変化が認められなかった。一方、1030 K でアニールした焼結体はいずれも、電気伝導率は 2 倍になったが、熱伝導率が約 6 W / mK とアニール前に比べて 3 倍 (実施例 2 に対し) から 6 倍 (実施例 1 に対し) 15 に増大し、その結果、性能指数は低下した。

(実施例 6)

$FeSi_2$ 以外の熱電材料に関しても、実施例 1 ~ 4 と同様の検討を行った。その結果を下記表 3 に記す (No. 8 ~ 19)。なお、ゼーベック係数については、20 粒径による依存性がほとんどなかったため、表 3 には記載していない。本発明の焼結条件により、本発明の所望する微細結晶組織を有する熱電材料が得られることがわかった。また、結晶の平均粒径 50 nm 以下であって、相対密度が 85% 以上である本発明の熱電材料は、相対的な比抵抗と室温 (25°C) 熱伝導率の値が共に低くなる傾向にあることもわかった。

表 3. 実施例 6 の検討結果

No.	材料系	ホーミ ル時間 (hr)	焼 結 温 度 (°C)	焼 結 圧 力 (GPa)	焼結体 の平均 粒径 (μm)	相 対 密 度 (%)	EDS 不純 物 酸 素 比 [*] の強 度 比	相 対 的 な 比 抵 抗 (HP 時 との 比 較 : 倍)	室 温 熱 伝 導 率 (W/mK)
8	ZnO	4	900	1	0.05	89	—	1.00	10
9	ZnO	4	900	3	0.035	93	—	0.98	8
10	ZnO	4	820	5	0.023	96	—	1.03	4.8
11	CoSb ₃	10	600	1	0.050	85	0.03	0.98	4
12	CoSb ₃	10	600	3	0.030	90	0.03	0.95	3.5
13	CoSb ₃	10	500	10	0.025	98	0.04	0.87	3.1
14	Zn ₄ Sb ₃	8	250	2	0.010	100	0.01	1.00	0.36
15	Zn ₄ Sb ₃	8	250	5	0.010	100	0.01	1.02	0.35
16	Mg ₂ Si	4	400	3	0.020	100	0.08	0.95	1.4
17	MnSi _{1.75}	4	400	3	0.020	100	0.05	0.97	1.6
18	ZrNiSn	10	700	5	0.027	100	0.03	0.98	4.7
19	ZrNiSn	10	700	10	0.010	100	0.03	1.05	3.8

(比較例 4)

FeSi₂以外の熱電材料に関して、実施例 6 とは異なる下記表 4 に示す製造条件で焼結体を製造し、実施例 1～4 と同様の検討を行った。その結果を表 4 に示す (No. 20～37)。表 4 に示すように、実施例 6 と異なる条件で製造した比較例 4 においては、結晶の平均粒径 50 nm 以下であって相対密度が 85 % 以上となる焼結体が 1 つも得られなかった。また、比較例 4 の焼結体 (No. 20～37) は実施例 6 の焼結体 (No. 8～19) と比べて、比抵抗と室温熱伝導率とが共に優れているものが減少する傾向にあった。

表 4. 比較例 4 の検討結果

No.	材料系	ホーミ ル時間 (hr)	焼 結 温 度 (°C)	焼 結 圧 力 (GPa)	焼結体 の平均 粒径 (μm)	相 対 密 度 (%)	EDS 不純 物 酸 素 ピ ー ク 強 度 比	相 対 的 な 比 抵 抗 (HP 時 と の 比 較 : 倍)	室温熱 伝導率 (W/mK)
2 0	ZnO	4	1400	0.1	5	82	—	1.00	42
2 1	ZnO	4	1300	0.8	1.5	84	—	1.00	30
2 2	ZnO	4	750	0.5	—	未焼結	—	—	—
2 3	ZnO	4	850	0.5	0.02	73	—	32.00	18
2 4	ZnO	4	850	0.1	0.04	66	—	126.00	7
2 5	ZnO	4	1050	0.5	0.07	80	—	15.00	20
2 6	ZnO	4	1100	0.8	0.09	86	—	5.70	25
2 7	CoSb ₃	10	800	大気圧	—	未焼結	0.03	—	—
2 8	CoSb ₃	10	800	0.1	1.4	90	0.03	1.00	7.5
2 9	CoSb ₃	10	800	0.3	1.2	92	0.04	0.91	7
3 0	CoSb ₃	10	650	0.9	0.075	85	0.04	3.20	7
3 1	CoSb ₃	10	600	0.9	0.045	77	0.03	10.30	4.5
3 2	CoSb ₃	10	600	0.8	0.05	78	0.04	14.50	5.5
3 3	Zn ₄ Sb ₃	8	500	0.1	1	97	<0.01	1.00	0.7
3 4	Mg ₂ Si	4	600	0.1	1	98	0.08	1.00	2.3
3 5	MnSi _{1.75}	4	600	0.1	1	97	0.05	1.00	3.2
3 6	ZrNiSn	10	850	0.1	1.2	97	0.03	1.00	10
3 7	ZrNiSn	10	850	0.5	0.9	98	0.03	1.02	9

なお、表 3 および表 4 において、材料系は熱電材料を構成する材料の組成を示し、表 3 および表 4 の ZnO (No. 8~10、No. 20~26) は Zn に Al が 2 原子% ドープされたものが用いられている。

- 5 また、EDS 不純物酸素ピーク強度比は EDS 分析によって検出強度が最大のものに対する比を示す。また、材料系が ZnO (No. 8~10、No. 20~26) の場合には酸素は不純物でないため EDS による不純物酸素ピーク強度比は

「一」となっている。

また、相対的な比抵抗の値は、0.1 GPa の圧力でホットプレス (HP) 焼結をした場合の値に対する比率で表されている。相対的な比抵抗の値が 1.0 以下の場合には比抵抗が下がっていることを示している。

5

産業上の利用可能性

上記の様に、本発明の熱電材料、及び本発明の熱電材料の製造方法は、比抵抗の増加を最小にして熱伝導率の減少を達成することができ、熱電性能を向上することが可能である。

10

さらに、本発明は、実施例で取り上げた材料以外にも応用することが可能であり、既存熱電材料の性能向上に寄与できる。

請求の範囲

1. 結晶の平均粒径が50 nm以下である熱電材料であって、前記熱電材料の相対密度が85%以上であることを特徴とする熱電材料。
- 5 2. 前記熱電材料の粒界部分のEDS分析において、不純物元素の検出強度が、前記熱電材料の構成元素のうち検出強度が最大のものの強度の1/5以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱電材料。
3. 比抵抗が $1 \times 10^{-3} \Omega \text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱電材料。
- 10 4. 熱伝導率が5 W/mK以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱電材料。
5. 熱伝導率が1 W/mK以下であることを特徴とする請求項1に記載の熱電材料。
- 15 6. 微細粉末を作製する工程と、前記微細粉末を1.0 GPa以上10 GPa以下の圧力下で焼結もしくは固化させる工程とを含むことを特徴とする熱電材料の製造方法。
7. 前記焼結後もしくは前記固化後の多結晶体をアニールする工程を含むことを特徴とする請求項6に記載の熱電材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01L35/34, H01L35/14, B22F3/14, H02N11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01L35/34, H01L35/14, B22F3/14, H02N11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-237018 A (Onoda Cement Co., Ltd.), 23 August, 1994 (23.08.94), Full text; all drawings (Family: none)	1-7
A	EP 874406 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 28 October, 1998 (28.10.98), Full text; all drawings & JP 10-303468 A 13 November, 1998 (13.11.98), Full text; all drawings & CN 1199020 A & US 5929351 A	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
09 February, 2004 (09.02.04)

Date of mailing of the international search report
24 February, 2004 (24.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/15194

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/46824 A1 (Komatsu Ltd., Komatsu Electronics Kabushiki Kaisha), 16 September, 1999 (16.09.99), Full text; all drawings & JP 11-261119 A 24 September, 1999 (24.09.99), Full text; all drawings	6, 7
A	JP 11-284237 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 15 October, 1999 (15.10.99), Full text; all drawings (Family: none)	6, 7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L35/34, H01L35/14, B22F3/14, H02N11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L35/34, H01L35/14, B22F3/14, H02N11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-237018 A (小野田セメント株式会社) 1994. 08. 23, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
A	EP 874406 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 1998. 10. 28, 全文, 全図 & JP 10-303468 A, 1998. 11. 13 全文, 全図 & CN 1199020 A & US 5929351 A	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 02. 2004

国際調査報告の発送日

24. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 小野田 誠

4 L 8427

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 99/46824 A1 (株式会社小松製作所, 小松エレクトロニクス株式会社) 1999. 09. 16, 全文, 全図 & JP 11-261119 A, 1999. 09. 24 全文, 全図	6, 7
A	JP 11-284237 A (松下電工株式会社, 三井金属鉱業株式会社) 1999. 10. 15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	6, 7